(30) Prioritätsdaten:

196 43 281.2

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6: (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/17762 C11D 3/00, 3/37 A1 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 30. April 1998 (30.04.98)

DE

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/05606

(22) Internationales Anmeldedatum: 10. Oktober 1997 (10.10.97)

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK-

21. Oktober 1996 (21.10.96)

TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen ŒĐ.

(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BOECKH, Dieter [DE/DE]; Zeppelinstrasse 3, D-67117 Limburgerhof (DE). JÄGER, Hans-Ulrich [DE/DE]; Erschigweg 31, D-67434 Neustadt (DE). LUX, Jürgen, Alfred [DE/DE]; Rohrweiherweg 10, D-67150 Niederkirchen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT. SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: THE USE OF POLYCATIONIC CONDENSATION PRODUCTS AS AN ADDITIVE FOR DETERGENTS OR DETERGENT AFTER TREATMENT AGENTS IN ORDER TO INHIBIT RUNNING OF COLOURS AND TO REDUCE COLOUR LOSS

KONDENSATIONSPRODUKTEN POLYKATIONISCHEN ALS VERWENDUNG VON (54) Bezeichnung: **ZUSATZ** FARBÜBERTRAGUNGSINHIBIERENDEN **FARBABLÖSUNGSVERMINDERNDEN** UND ZU WASCHMITTELN UND WÄSCHENACHBEHANDLUNGSMITTELN

(57) Abstract

The use of polycationic condensation products which can be obtained by condensing (a) piperazine, 1-alkyl piperazines with 1-25 C atoms in the alkyl group, 1,4 dialkyl piperazines with 1-25 C atoms in the alkyl group, 1,4-bis -(3-aminopropyl) -piperazine, 1-(2-aminoethyl)piperazine, 1-(2-hydroxyalkyl)piperazines with 2-25 C atoms in the alkyl group, imidazole, C1-C25 - alkyl imidazoles or mixtures of cited compounds with (b) alkyl dihalogenides, epihalogenohydrines and/or bis-epoxides in a molar ratio 1: 0.8 - 1: 1.1 and possibly quaternization of condensation products with C4-C25 alkylation agents or by heating triethanolamine or triisopropanolamine in the presence of acid catalysts and quaternization of condensation products with C4-C25 alkylation agents as colour fixing agents for detergents and detergent after-treatment agents. Also disclosed are detergents containing i) at least 1-50 wt % of a non ionic tenside ii) 0 - 4.0 wt % of an ionic tenside and iii) 0.05 - 2.5 wt % of polycationic condensation products in the form of an additive inhibiting the running of colours and reducing colour loss, and detergent after-treatment agents containing a fabric softener, a non ionic tenside and O.1 - 2.5 wt % of cited polycationic condensation products.

(57) Zusammenfassung

Verwendung von polykationischen Kondensationsprodukten, die erhältlich sind durch Kondensation von (a) Piperazin, 1-Alkylpiperazinen mit 1 bis 25 C-Atomen in der Alkylgruppe, 1,4-Dialkylpiperazinen mit 1 bis 25 C-Atomen in der Alkylgruppe, 1,4-Bis-(3-aminopropyl)-piperazin, 1-(2-Aminoethyl)piperazin, 1-(2-Hydroxyalkyl)piperazinen mit 2 bis 25 C-Atomen in der Alkylgruppe, Imidazol, C₁- bis C₂₅-Alkylimidazolen oder Gemischen der genannten Verbindungen mit (b) Alkylendihalogeniden, Epihalogenhydrinen und/oder Bis-epoxiden im Molverhältnis 1: 0,8 bis 1: 1,1 und gegebenenfalls Quaternierung der Kondensationsprodukte mit C4- bis C25-Alkylierungsmitteln oder durch Erhitzen von Triethanolamin oder Triisopropanolamin in Gegenwart saurer Katalysatoren und Quaternierung der Kondensationsprodukte mit C4- bis C25-Alkylierungsmitteln als farbfixierenden Zusatz zu Waschmitteln und Wäschenachbehandlungsmitteln sowie Waschmittel, die (i) 1 bis 50 Gew.-% mindestens eines nichtionischen Tensids, (ii) 0 bis 4,0 Gew.-% eines anionischen Tensids und (iii) 0,05 bis 2,5 Gew.-% der polykationischen Kondensationsprodukte als farbübertragungsinhibierenden und farbablösungsvermindernden Zusatz enthalten und Wäschebehandlungsmittel, die einen Weichspüler, ein nichtionisches Tensid und 0,1 bis 2,5 Gew.-% der genannten polykationischen Kondensationsprodukte enthalten.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	и	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Prankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australica	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
вв	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Victnam
СН	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neusceland	zw	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
RE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Verwendung von polykationischen Kondensationsprodukten als farbübertragungsinhibierenden und farbablösungsvermindernden Zusatz zu Waschmitteln und Wäschenachbehandlungsmitteln

Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Verwendung von polykationischen Kondensationsprodukten als farbübertragungsinhibierenden und farb10 ablösungsvermindernden Zusatz zu Waschmitteln und Wäschenachbehandlungsmitteln sowie Waschmittel und Wäschenachbehandlungsmittel, die polykationische Kondensationsprodukte enthalten.

Beim Waschen von gefärbten Textilien wird der Farbstoff teilweise von den gefärbten Textilien abgelöst und aus der Waschflotte auf andere Gewebe übertragen. Wenn man beispielsweise weiße Wäsche mit farbigen Textilien gemeinsam wäscht, wird die weiße Wäsche angeschmutzt. Um einen Übergang des abgelösten Textilfarbstoffs aus der Waschflotte auf das Waschgut zu verhindern, wurden sogenannte Color-Waschmittel entwickelt, die polymere Farbübertragungsinhibitoren enthalten. Dabei handelt es sich beispielsweise um Homo- und Copolymerisate von Vinylpyrrolidon und Vinylimidazol, vgl. DE-B-22 32 353 und DE-A-28 14 287.

- 25 Aus der EP-A-O 462 806 ist die Verwendung von kationischen Farbstoffixiermitteln in Wäschenachbehandlungsbädern zusammen mit Weichspülern bekannt. Die Nachbehandlung der Wäsche erfolgt in den üblicherweise im Haushalt verwendeten Waschmaschinen bei Temperaturen unterhalb von 40°C. Die Farbstoffixiermittel können gemäß den Angaben in der Anmeldung auch in nichtionischen Waschmitteln eingesetzt werden. Die kationischen Fixiermittel verlangsamen die Ablösung des Farbstoffs vom gefärbten Textilgut während des Behandlungsprozesses.
- 35 Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, wirksamere Mittel zur Unterdrückung der Farbstoffablösung und der Farbstoffübertragung auf andere Textilien während des Waschens und während der Nachbehandlung von gefärbten Textilien zur Verfügung zu stellen.
- Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit der Verwendung von polykationischen Kondensationsprodukten, die erhältlich sind durch Kondensation von
- 45 (a) Piperazin, 1-Alkylpiperazinen mit 1 bis 25 C-Atomen in der Alkylgruppe, 1,4-Dialkylpiperazinen mit 1 bis 25 C-Atomen in der Alkylgruppe, 1,4-Bis-(3-aminopropyl)-piperazin,

PCT/EP97/05606 WO 98/17762

2

1-(2-Aminoethyl)piperazin, 1-(2-Hydroxyalkyl)piperazinen mit 2 bis 25 C-Atomen in der Alkylgruppe, Imidazol, C₁- bis C₂₅-C-Alkylimidazolen oder Gemischen der genannten Verbindungen mit

5 (b) Alkylendihalogeniden, Epihalogenhydrinen und/oder Bisepoxiden

im Molverhältnis 1 : 0,8 bis 1 : 1,1 und gegebenenfalls Quaternierung der Kondensationsprodukte mit C4- bis C25-Alkylierungs-10 mitteln

oder durch Erhitzen von Triethanolamin oder Triisopropanolamin in Gegenwart saurer Katalysatoren und Quaternierung der Kondensationsprodukte mit C4- bis C25-Alkylierungsmitteln

15 als farbübertragungsinhibierenden und farbablösungsvermindernden Zusatz zu Waschmitteln und Wäschenachbehandlungsmitteln.

Vorzugsweise verwendet man hierfür Kondensationsprodukte, die er-20 hältlich sind durch Kondensation von

(a) Piperazin, 1-(2-Hydroxyethyl)piperazin, 1-(2-Aminoethyl)piperazin, Imidazol, C1- bis C3-C-Alkylimidazolen oder Mischungen der genannten Verbindungen mit

25

(b) 1,2-Dichlorethan, 1,2-Dichlorpropan, 1,3-Dichlorpropan, 1,4-Dichlorbutan, Epichlorhydrin, Bis-epoxibutan oder Mischungen der genannten Verbindungen und

30 gegebenenfalls

- (c) Quaternierung der Kondensationsprodukte mit C6- bis C22-Alkylhalogeniden oder C8- bis C22-Epoxiden
- 35 oder durch Erhitzen von Triethanolamin oder Triisopropanolamin mit sauren Katalysatoren und Quaternierung der Kondensationsprodukte mit C6-C22-Alkylhalogeniden oder C8-C22-Epoxiden.
- Die Molmasse der Kondensationsprodukte beträgt beispielsweise 500 40 bis 100 000, vorzugsweise 1 000 bis 50 000. Besonders bevorzugt sind kationische Kondensationsprodukte mit Molmassen in dem Bereich von 1 500 bis 25 000.

Der Quaternierungsgrad der Aminogruppen der Kondensationsprodukte 45 beträgt beispielsweise mindestens 25 %, vorzugsweise mindestens 50 %. Die besten Ergebnisse werden mit kationischen Kondensationsprodukten erhalten, bei denen der Quaternierungsgrad der

Aminogruppen 70 bis 100 % beträgt. Die oben beschriebenen Kondensationsprodukte sind aus der EP-B 0 209 787 und der EP-A-0 223 064 als Nachbehandlungsmittel zur Verbesserung der Naßechtheiten von Färbungen und Drucken mit Reaktivfarbstoffen bekannt. Bei den erfindungsgemäßen Anwendungen werden besonders bevorzugt polykationische Kondensationsprodukte eingesetzt, die durch Umsetzung von

- (a) Piperazin und/oder Imidazol mit
- 10 (b) Epihalogenhydrin

oder durch Erhitzen von Triethanolamin oder Triisopropylamin in Gegenwart saurer Katalysatoren

15 und anschließende Umsetzung mit C_4 - bis C_{22} -Alkylchloriden, insbesondere C_6 - bis C_{12} -Alkylhalogeniden wie insbesondere Benzylchlorid erhältlich sind.

Die polykationischen Kondensationsprodukte sind in Wasser löslich 20 bzw. darin leicht dispergierbar. Sie werden vorzugsweise durch Reaktion der Komponenten in wäßrigem Medium oder in Substanz hergestellt. Falls man die Kondensation in wäßriger Lösung vornimmt, beträgt die Konzentration der nichtwäßrigen Bestandteile beispielsweise 10 bis 80 vorzugsweise 20 bis 60 Gew.-%.

25

Die oben beschriebenen polykationischen Kondensationsprodukte werden erfindungsgemäß entweder als Zusatz zu Waschmitteln verwendet oder als Zusatz zu Wäschenachbehandlungsmitteln. Die kationischen Kondensationsprodukte verhindern bzw. unterdrücken die Ablösung von Farbstoffen von gefärbten Textilien während des Waschprozesses oder während der Nachbehandlung. Die erfindungsgemäß zu verwendenden Kondensationsprodukte erreichen beispielsweise in Abwesenheit von Anionentensiden bereits bei Konzentrationen von 10 bis 100 ppm in der Wasch- bzw. Spülflotte das Wirkungsmaximum. Eine weitere Steigerung der Einsatzmenge bringt praktisch keine Steigerung der Wirksamkeit. Dagegen benötigt man bei Einsatz von aus EP-A-0 462 806 bekannten Farbstoffixierungsmitteln Konzentrationen von ca. 500 ppm, um die mit den erfindungsgemäßen Kondensationsprodukten erzielbare Wirkung zu 40 erreichen.

Gegenstand der Erfindung sind außerdem Waschmittel, die

- (i) 1 bis 50 Gew.-% mindestens eines nichtionischen Tensids,
- 45 (ii) 0 bis 4,0 Gew.-% vorzugsweise bis 2,5 % eines anionischen Tensids und

4

(iii) 0,05 bis 2,5 Gew.-% mindestens eines polykationischen Kondensationsationsprodukts

enthalten, das erhältlich ist durch Kondensation von

5

- (a) Piperazin, 1-Alkylpiperazinen mit 1 bis 25 C-Atomen in der Alkylgruppe, 1,4-Dialkylpiperazinen mit 1 bis 25 C-Atomen in der Alkylgruppe, 1,4-Bis-(3-aminopropyl)-piperazin, 1-(2-Aminoethyl)piperazin, 1-(2-Hydroxyalkyl)piperazinen mit 2 bis 25 C-Atomen in der Alkylgruppe, Imidazol, C₁- bis C₂₅- Alkylimidazolen oder Gemischen der genannten Verbindungen mit
- (b) Alkylendihalogeniden, Epihalogenhydrinen und/oder Bisepoxiden
- 15 im Molverhältnis 1 : 0,8 bis 1 : 1,1 und gegebenenfalls Quaternierung der Kondensationsprodukte mit C_4 bis C_{25} -Alkylierungsmitteln
- oder durch Erhitzen von Triethanolamin oder Triisopropanolamin 20 in Gegenwart saurer Katalysatoren und Quaternierung der Kondensationsprodukte mit C_4 bis C_{25} -Alkylierungsmitteln.
 - Geeignete nichtionische Tenside sind beispielsweise alkoxylierte C_8 bis C_{22} -Alkohole. Die Alkoxylierung kann mit Ethylenoxid,
- 25 Propylenoxid und/oder Butylenoxid durchgeführt werden. Als Tenside einsetzbar sind hierbei sämtliche alkoxylierten Alkohole, die mindestens zwei Moleküle eines vorstehend genannten Alkylenoxids addiert enthalten. Bei den erwähnten Alkylenoxidaddukten kann es sich um Blockpolymerisate von Ethylenoxid, Propylenoxid
- 30 und/oder Butylenoxid oder um Anlagerungsprodukte handeln, die die genannten Alkylenoxide in statistischer Verteilung enthalten. Die nichtionischen Tenside enthalten pro Mol Alkohol beispielsweise 2 bis 50, vorzugsweise 3 bis 20 Mol mindestens eines Alkylenoxids addiert. Vorzugsweise setzt man als Alkylenoxid Ethylenoxid ein.
- 35 Die Alkohole leiten sich vorzugsweise von Verbindungen mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen ab. Hierbei kann es sich um natürliche oder um synthetische Alkohole handeln.
- Eine weitere Klasse nichtionischer Tenside sind Alkylpolygluco-40 side mit 8 bis 22, vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette. Diese Verbindungen enthalten beispielsweise 1 bis 20, vorzugsweise 1,1 bis 5 Glucosideinheiten.

Eine andere Klasse nichtionischer Tenside sind N-Alkylglucamide der allgemeinen Struktur I bzw. II

5
$$A - C - N - C$$
 $A - N - C - C$ $| | | (II)$ $B = O$

wobei A ein C₆- bis C₂₂-Alkyl, B ein H oder C₁- bis C₄-Alkyl und C ein Polyhydroxyalkanyl-Rest mit 5 bis 12 C-Atomen und minde10 stens 3 Hydroxygruppen ist. Vorzugsweise steht A für C₁₀- bis C₁₈-Alkyl-, B für CH₃- und C für einen C₅ oder C₆-Rest. Beispielsweise erhält man derartige Verbindungen durch die Acylierung von reduzierend aminierten Zuckern mit Säurechloriden von C₁₀-C₁₈-Carbonsäuren. Die Waschmittelformulierungen enthalten vorzugsweise mit 3-12 Mol Ethylenoxid ethoxylierte C₁₀-C₈-Alkohole, besonders bevorzugt ethoxylierte Fettalkohole als nichtionische Tenside.

Weitere, bevorzugt in Betracht kommende Tenside sind die aus der 20 WO-A-95/11225 bekannten endgruppenverschlossenen Fettsäureamid-alkoxylate der allgemeinen Formel

$$R^{1}$$
— CO — NH — $(CH2)n— O — $(AO)x— R^{2} (III),$$

25

WO 98/17762

in der

R1 einen C5 bis C21-Alkyl oder -Alkenylrest bezeichnet,

 R^2 eine C_1 - bis C_4 -Alkylgruppe bedeutet,

30 A für C2- bis C4-Alkylen steht,

n die Zahl 2 oder 3 bezeichnet und

x einen Wert von 1 bis 6 hat.

Beispiele für solche Verbindungen sind die Umsetzungsprodukte von 35 n-Butyltriglykolamin der Formel H_2N - $(CH_2$ - CH_2 - $O)_3$ - C_4H_9 mit Dodecansäuremethylester oder die Reaktionsprodukte von Ethyltetraglykolamin der Formel H_2N - $(CH_2$ - CH_2 - $O)_4$ - C_2H_5 mit einem handelsüblichen Gemisch von gesättigten C_8 - bis C_{18} -Fettsäuremethylestern.

- 40 Die pulver- oder granulatförmigen Waschmittel können außerdem einen oder mehrere Builder enthalten. Als anorganische Buildersubstanzen eignen sich z.B. alle üblichen anorganischen Builder wie Alumosilikate, Silikate, Carbonate und Phosphate.
- 45 Geeignete anorganische Builder sind z.B. Alumosilikate mit ionenaustauschenden Eigenschaften wie z.B. Zeolithe. Verschiedene Typen von Zeolithen sind geeignet, insbesondere Zeolith A, X,

6

B, P, MAP und HS in ihrer Na-Form oder in Formen, in denen Na teilweise gegen andere Kationen wie Li, K, Ca, Mg oder Ammonium ausgetauscht sind. Geeignete Zeolithe sind beispielsweise beschrieben in EP-A-O 038 591, EP-A-O 021 491, EP-A-O 087 035, 5 US-A-4 604 224, GB-A-2 013 259, EP-A-O 522 726, EP-A-O 384 070 und WO-A-94/24251.

Weitere geeignete anorganische Builder sind z.B. amorphe oder kristalline Silikate wie z.B. amorphe Disilikate, kristalline 10 Disilikate wie das Schichtsilikat SKS-6 (Hersteller Hoechst AG). Die Silikate können in Form ihrer Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalze eingesetzt werden. Vorzugsweise werden Na-, Liund Mg-Silikate eingesetzt.

- 15 Weitere geeignete anorganische Buildersubstanzen sind Carbonate und Hydrogencarbonate. Diese können in Form ihrer Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalze eingesetzt werden. Vorzugsweise werden Na-, Li- und Mg-Carbonate bzw. Hydrogencarbonate, insbesondere Natriumcarbonat und/oder Natriumhydrogencarbonat eingesetzt.
- Die anorganischen Builder können in den Waschmitteln in Mengen von 0 bis 60 Gew. -% zusammen mit gegebenenfalls zu verwendenden organischen Cobuildern enthalten sein. Die anorganischen Builder können entweder allein oder in beliebigen Kombinationen mitein-25 ander in das Waschmittel eingearbeitet werden.

In pulver- oder granulatförmigen oder anderen festen Waschmittelformulierungen sind organische Cobuilder in Mengen von 0 bis
20 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 1 bis 15 Gew.-% zusammen
30 mit anorganischen Buildern enthalten. Die pulver- oder granulatförmigen Vollwaschmittel können außerdem sonstige übliche
Bestandteile wie Bleichsysteme bestehend aus mindestens einem
Bleichmittel, gegebenenfalls in Kombination mit einem Bleichaktivator und/oder einem Bleichkatalysator sowie andere übliche
35 Bestandteile wie Soil-release Polymere, Vergrauungsinhibitoren,
Enzyme, anorganische Stellmittel wie Natriumsulfat, Komplexbildner, optische Aufheller, Farbstoffe, Parfümöle, Schaumdämpfer,
Korrosionsinhibitoren, Phosphate und/oder Phosphonate in den
üblichen Mengen enthalten.

Die Waschmittel sind vorzugsweise frei von anionischen Tensiden, können sie jedoch als Komponente (ii) in Mengen bis zu 4 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 2,5 Gew.-%, enthalten. Als anionische Tenside eigenen sich beispielsweise Fettalkoholsulfate von Fettalkoholen mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, sulfatierte, ethoxylierte C8- bis C22-Alkohole bzw. deren wasserlösliche Alkalimetall- und Ammoniumsalze. Weitere geeignete anionische Tenside sind Alkylsulfonate

wie C8- bis C24-Alkansulfonate sowie Seifen wie beispielsweise die Alkalimetallsalze von C8- bis C24-Carbonsäuren. Außerdem eignen sich als anionische Tenside C9 - bis C20-Linearalkylbenzolsulfonate (LAS). Die anionischen Tenside können auch beispielsweise in Form 5 der Hydroxyethylammonium-, Di (hydroxyethyl) ammonium- und Tri(hydroxyethyl)ammoniumsalze eingesetzt werden. Falls die erfindungsgemäßen Waschmittel anionische Tenside enthalten, werden vorzugsweise Seifen, Acylsarkosinate oder sulfatierte ethoxy-

10 Die Waschmittel enthalten erfindungsgemäß als Komponente (iii) 0,05 bis 2,5, vorzugsweise 0,1 bis 1,0 Gew.-% mindestens eines der oben beschriebenen kationischen Kondensationsprodukte.

lierte C8-C22-Alkohole eingesetzt.

- 15 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Wäschenachbehandlungsmittel, die
 - 1 bis 50 Gew.-% eines Weichspülers für Wäsche, (i)
 - 1 bis 50 Gew.-% eines nichtionischen Tensids und (ii)
- 0,1 bis 2,5 Gew.-% eines polykationischen Kondensations-20 (iii) produkts

enthalten, das erhältlich ist durch Kondensation von

- 25 (a) Piperazin, 1-Alkylpiperazinen mit 1 bis 25 C-Atomen in der Alkylgruppe, 1,4-Dialkylpiperazinen mit 1 bis 25 C-Atomen in der Alkylgruppe, 1,4-Bis-(3-aminopropyl)-piperazin, 1-(2-Aminoethyl)piperazin, 1-(2-Hydroxyalkyl)piperazinen mit 2 bis 25 C-Atomen in der Alkylgruppe oder durch Erhitzen von Triethanolamin oder Triisopropanolamin in Gegenwart saurer 30 Katalysatoren und Quaternierung der Kondensationsprodukte mit C_4 - bis C_{25} -Alkylierungsmitteln, Imidazol, C_1 - bis C_{25} -Alkylimidazolen oder Gemischen der genannten Verbindungen mit
- (b) Alkylendihalogeniden, Epihalogenhydrinen und/oder Bisepoxiden 35

im Molverhältnis 1 : 0,8 bis 1 : 1,1 und gegebenenfalls Quaternierung der Kondensationsprodukte mit C4 - bis C25-Alkylierungsmitteln, oder durch Erhitzen von Triethanolamin 40 oder Triisopropanolamin in Gegenwart saurer Katalysatoren und Quaternierung der Kondensationsprodukte mit C4- bis C25-Alkylierungsmitteln.

Die Wäschenachbehandlungsmittel enthalten als Komponente (i) 1 45 bis 50, vorzugsweise 2,5 bis 30 Gew. -% eines Weichspülers für Wäsche. Geeignete Weichspüler sind beispielsweise quaternäre Ammoniumverbindungen, Polysiloxane und nichtionische Cellulos-

eether, vgl. beispielsweise EP-A-0 239 910, EP-A-0 150 867 und EP-A-0 213 730. Weichspüler für Wäsche sind beispielsweise Dialkyldimethylammoniumchloride und Alkylimidazoliummethylsulfate.

- 5 Die Wäschenachbehandlungsmittel enthalten als Komponente (ii) beispilelsweise 1 bis 50, vorzugsweise 2 bis 20 Gew.-% eines nichtionischen Tensids. Nichtionische Tenside wurden bei der Zusammensetzung der Waschmittel als Komponente (i) bereits beschrieben. Die dort genannten Verbindungen können ebenso in 10 Wäschenachbehandlungsmitteln eingesetzt werden. Die Wäschenachbehandlungsmittel enthalten als Komponente (iii) 0,1 bis 2,5, vorzugsweise 0,2 bis 2,0 Gew.-% eines polykationischen Kondensationsprodukts als farbfixierenden Zusatz. Diese Kondensationspro-
- 15
 Die Prozentangaben in den Beispielen bedeuten Gew.-%.

dukte wurden bereits oben beschrieben.

Beispiele

20 Folgende kationische Kondensationsprodukte wurden verwendet:

Polymer 1

Polykationisches Kondensationsprodukt, das durch Kondensation von 25 Piperazin mit Epichlorhydrin im Molverhältnis 1:1 und durch Quaternisierung des Reaktionsproduktes mit 1,4 Mol äquivalenten Benzylchlorid, bezogen auf Piperazin, hergestellt wurde. Die Molmasse betrug 3500 (bestimmt durch Viskositäts-Messung in 1 %iger wäßriger Lösung bei 20°C). Das kationische Kondensationsprodukt 30 lag in Form einer 24 %igen wäßrigen Lösung vor.

Polymer 2

Polykationisches Kondensationsprodukt, das durch Reaktion von 35 Imidazol, Piperazin und Epichlorhydrin im Molverhältnis 1:1:2 hergestellt wurde. Die wäßrige Polymerlösung enthielt 50 % des kationischen Kondensationsprodukts, das eine Molmasse von 2200 hatte.

40 Polymer 3

Polykationisches Kondensationsprodukt, das durch Reaktion von Imidazol und Epichlorhydrin im Molverhältnis 1:1 in wäßriger Lösung hergestellt wurde. Die Polymerlösung enthielt 50 % des 45 Kondensationsprodukts, das eine Molmasse von 1400 hatte.

Polymer 4

Polykationisches Kondensationsprodukt, das durch Erhitzen von Triethanolamin in Gegenwart von 0,5 Gew.-% hypophosphoriger Säure 5 auf 230°C und Quaterinierung mit 0,8 Moläquivalenten Benzylchlorid hergestellt wurde. Die Molmasse betrug 4500.

Um die farbablösungsvermindernde und farbübertragungsinhibierende Wirkung der oben beschriebenen kationischen Kondensationsprodukte 10 zu prüfen, wurden die oben angegebenen Polymeren einem handelsüblichen Wäscheweichspüler zugesetzt. Das gefärbte Gewebe wurde mit einer wäßrigen Lösung des Weichspülers bei 25°C vorgespült, mit Leitungswasser nachgespült, getrocknet und gebügelt. Anschließend wurden die so vorbehandelten gefärbten Gewebe zusammen mit weißen Prüfgeweben mit einem kommerziellen Waschmittel gewaschen. Die Farbstärke der weißen Prüfgewebe im Vergleich zur vorher gemessenen Farbstärke wurden bestimmt nach A. Kud, Seifen, Öle, Fette, Wachse, Band 119, Seiten 590 bis 594 (1993). Die jeweiligen Farbstärken der Anfärbungen des weißen Gewebes wurden bestimmt und daraus die farbübertragungsinhibierende Wirkung der Polymeren 1 bis 4 bestimmt.

Zur Prüfung des Farbverlustes des farbigen Prüfgewebes wurde die Behandlung mit Weichspüler, anschließende Wäsche und Trocknung 25 5 mal mit demselben Farbgewebe wiederholt. Aus der Farbstärke des Farbgewebes vor der ersten Wäsche und der Farbstärke nach der 5. Wäsche wurde der Farbverlust gemäß der Formel bestimmt.

Farbverlust [%] = 100 · Farbstärke (vor der Wäsche) - Farbstärke (nach der Wäsche)

Farbstärke (vor der Wäsche)

Prüfbedingungen:

35

Apparatur: Launder-o-meter

Farbgewebe: 1,0 g gefärbte Baumwollgewebe,

Färbungen mit Direkt Rot 212 (3 % Farbstoff)

40 und

Direkt Blau 71 (0,8 % Farbstoff)

Weißgewebe: 2,5 g Baumwollgewebe

10

Vorbehandlung:

Weichspüler: Softlan® (Hersteller Colgate Polmolive)

Einsatzkonzentration der Polymeren im Weich-

5 spüler: 2,0%

Einsatzmenge Weichspüler: 1,75 g/l

Temperatur (Spülung): 30°C

Spuldauer: 10 min.

10 Wäsche:

Waschmittel: Ajax® (Hersteller Colgate-Palmolive)

Menge: 5,0 g/1 Flottenmenge: 250 g Waschtemperatur: 40°C

15 Wasserhärte: 14,5°dH Ca/Mg-Verhältnis:4,0:1,0

Waschdauer:

30 min.

Beispiel 1

20

Polymer 1 wurde dem oben angegebenen Weichspüler in einer Menge von 2 % zugesetzt. Die farbübertragungsinhibierende Wirkung in % von einem Gewebe, das mit Direkt Blau 71 gefärbt war, betrug 99 %. Der Farbverlust in % an dem mit Direkt Blau 71 gefärbten 25 Gewebe betrug nach 5 Wäschen mit dem oben angegebenen Waschmittel 7,2 %.

Vergleichsbeispiel 1

30 Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch wurde in Abwesenheit von Polymer 1 gearbeitet. Die farbübertragungsinhibierende Wirkung betrug 0 %. Der Farbverlust nach 5 Wäschen für ein mit Direkt Blau 71 gefärbtes Gewebe lag bei 20,3 %.

35 Beispiel 2

Beispiel 1 wurde mit 2 % Polymer 4 wiederholt. Die farbübertragungsinhibierende Wirkung betrug 98 %, der Farbverlust betrugt 8,4 %.

Tabelle 1

Versuche mit Direktrot 212

5	Polykationisches Kondensationsprodukt			Farbübertra- gungsinhibierung [%]	Farbverlust [%]	
	Beispiel	Art	Menge [%] in Softlan®			
	3	Polymer 1	2	100	11,3	
10	4	Polymer 2	2.	95,1	18,9	
	5	Polymer 3	2	93,8	15,4	
	VglBsp.					
	2	-		0	30,3	

15

In den folgenden Beispielen wird die Wirkung der Polymeren 1 bis 4 in verschiedenen Waschmittelzusammensetzungen erläutert. Hierfür wurden folgende Prüfbedingungen gewählt:

20 Apparatur:

Launder-o-meter

Farbgewebe:

1,0 g gefärbte Baumwollgewebe,

Färbungen mit Direkt Rot 212 (Färbung mit 3 %

Farbstoff) und

25

Direkt Blau 71 (Färbung mit 0,8 %

Farbstoff)

Weißgewebe: 2,5 g Baumwollgewebe

30 Waschmittelzusammensetzung in % (Waschmittel A):

	C ₁₃ /C ₁₅ -Oxoalkoholethoxylat mit 10 EO	6,3	
	Zeolith A	55,0	
	Na-Carbonat	6,0	
35	Na-Citrat	9,0	
	Copolymerisat aus 70 % Acrylsäure und		
	30% Maleinsäure, Molmasse 70000, Na-Salz	4,0	
	Carboxymethylcellulose	0,5	
	Natriumsulfat	5,8	
40	Wasser	auf	100

PCT/EP97/05606 WO 98/17762

12

Wäsche:

Waschmittel:

Waschmittel A

Menge:

5,0 g/1

Flottenmenge:

250 g

5 Waschtemperatur: 60°C

14,5°dH

Wasserhärte:

Ca/Mg-Verhältnis:4,0:1,0

waschdauer:

30 min.

10 Tabelle 2

15	Beispiel	polykationisches Kondensationspro- dukt	Menge [%]	Farbübertragungs- inhibierung [%]	Farb- ver- lust [%]
	6	1	0,5	97	8
	7	1	1,0	99	5
	8	4	1,0	98	7
20	VglBsp.				
	3	-	•		29

Die Bestimmung der farbübertragungsinhibierenden Wirkung erfolgte nach einer Wäsche, die der Farbablösung nach 5 Wäschen jeweils 25 anhand der Farbstärken des Weißgewebes bzw. des Farbgewebes wie bei der Anwendung im Weichspüler beschrieben.

Die Ergebnisse mit den erfindungsgemäß zu verwendenden Polymeren 1 und 4 zeigen, daß die Polymeren in anionentensidfreien 30 Waschmitteln eine sehr gute farbübertragungsinhibierende Wirkung zeigen. Darüber hinaus wird die Farbablösung von den gefärbten Geweben deutlich vermindert, wodurch ein Verblassen von farbigen Textilien bei der Wäsche drastisch vermindert wird.

35 Zur Prüfung der Wirksamkeit der erfindungsgemäßen zu verwendenden kationischen Kondensationsprodukte in verschiedenen Waschmittelformulierungen wurde die farbübertragungsinhibierende Wirkung in verschiedenen Vollwaschmitteln und Colorwaschmitteln geprüft (Tabellen 3 und 4). In den beispielhaften Formulierungen zeigen die 40 polykationischen Kondensationsprodukte deutliche Verringerung der Farbübertragung und eine Verringerung der Farbablösung

Tabelle 3

٦		ī	II	III	IV	v	VI	VII
_ }	Polymer 1	1,5		1,0	0,5		0,6	0,3
⊃L	Polymer 2		1,0					
ŀ	Polymer 3	 				1,0		
ŀ	AS/MS (70000)	7,5	6,0	5,0		5,0		4,0
}	AS/MS/VAc-Terpolymer (40000)						5,0	
10	Na-Perborat-Monohydrat	15	15			15		7,5
	Na-Percarbonat			18	15		18	
	TAED	4,0	3,8	5,0	5,0	2,9	4,2	2,0
l	Na-Laurylsulfat	1			1,0			
15	lineares Alkylbenzolsulfonat Na-Salz			0,8				
	sulfatiertes Fettalkohol- ethoxylat					1,5		
	Korantin [®] SH	3,1					2,0	
	Seife			0,4	2,5	1,5		2,4
20	C ₁₃ /C ₁₅ -Oxoalkohol*3 EO		3,0					
	C ₁₃ /C ₁₅ -Oxoalkohol*7 EO	7,5		4,7	18,5	8,0	6,5	
	C ₁₃ /C ₁₅ -Oxoalkohol*10 EO		3,0					
	C ₁₂ /C ₁₄ -Fettalkohol*7 EO							10,0
25	Laurylalkohol*13 EO						5,0	
	Zeolit A	25	25	15		30	15	35
	Zeolit P				40			
	SKS-6		<u> </u>	14			15	
	Na-Disilikat	2,5	3,9	ļ	0,5	4,5		1,5
30	Mg-Silikat	1,0		0,8		1,0	1,0	0,6
	Natriumsulfat	2,0	2,5	15,2	2,0	1,5	5,5	3,4
	Natriumhydrogencarbonat			9,0	6,5	100	-	0.0
	Natriumcarbonat	12,0	13,6	<u> </u>	ļ	10,0	8,0	9,8
35	Sokalan [®] HP 22		0,4	ļ	ļ	0,5	L	
	Polyethylenterephthalat/oxy- ethylenterephthalat	1,0				0,5	0,8	1,0
	Carboxymethylcellulose	0,6	1,3	0,6	1,0	0,6	0,6	0,5
	Dequest® 2046 (Phosphonat)			<u> </u>	0,5		<u> </u>	
40	Zitronensäure		6,8	5,0			2,5	3,8
	Lipase					1,0	ļ. <u>.</u>	
	Protease		1,0			1,0	0,5	0,6
	Cellulase				<u> </u>			0,6
45	Wasser	auf 100	auf 100	auf 100	auf 100	auf 100	auf 100	auf 100

14

Abkürzungen:

TAED Tetraacetylethylendiamin

SKS-6 Schichtsilikat-Na-Salz (Hersteller Fa. Hoechst)

5 EO Ethylenoxid

AS/MS (70000) = Acrylsäure/Maleinsäure-Copolymer im Gewichts-

verhåltnis 70:30 Molmasse Mw = 70.000

AS/MS/VAc (40000) = Acrylsäure/Maleinsäure/Vinylacetat-Terpolymere

im Molverhältnis 40:10:50 mit Molmasse

 $M_w = 40.000$

Sokalan® HP 22 handelsübliches Pfropfpolymerisat von Vinyl-

acetat auf Polyethylenglykol (Soil-release Poly-

mer)

Korantin®SH handelsübliches Oleoylsakosinat (Säureform)

15

In Tabelle 4 ist die Zusammensetzung von Colorwaschmitteln angegeben, die erfindungsgemäß zu verwendende kationische Kondensationsprodukte enthalten.

20

25

30

35

40

Tabelle 4

1		VII	AIII	IX	Х	XI	XII
5	Polymer 1	1,0	1,0	0,5	1,0	0,5	0,3
2	AS/MS (70000)	6,0	4,0	3,5	2,0	2,5	8,5
	Na-Laurylsulfat			12			
	sulfatiertes Fettalkoholethoxylat				1,5		
	Korantin [®] SH					2,0	
10	Seife	2,5		1,0	1,5	1,5	
	C ₁₃ /C ₁₅ -Oxoalkohol*3 EO		10,0			1,5	
	C ₁₃ /C ₁₅ -Oxoalkohol*7 EO	6,7		16,0	13,5	14,0	7,5
	C ₁₃ /C ₁₅ -Oxoalkohol*10 EO		6,3				
15	Laurylalkohol*13 EO				2,0		9,0
13	Zeolit A	28	55	35		37	18
	Zeolit P				36		
	SKS-6		L	12			
	Na-Disilikat	4,5			0,5	4,5	
20	Mg-Silikat			1,0	<u> </u>		1,0
	Natriumsulfat	24	5,8	11,5	8,0	4,5	10,0
	Natriumhydrogencarbonat			6,5	6,5	<u> </u>	
	Natriumcarbonat	12,0			<u> </u>	10,0	9,0
25	Carboxymethylcellulose	0,6	0,5	0,6	1,0	0,6	0,6
Z 3	Sokalan®HP 22	1,0		<u> </u>		<u> </u>	0,5
	Polyethylenterephthalat/oxy- ethylenterephthalat			1,0	0,5		0,5
	Natriumcitrat	2,0	9,0				2,5
30	Protease	0,5			 		1,0
50	Cellulase	1,0		1,0	1	0,8	1,0
	Wasser	auf 100	auf 100	auf 100	auf 100	auf 100	auf 100

Abkürzungen vgl. Legende zu Tabelle 3

35

40

16

Patentansprüche

10

20

25

35

- Verwendung von polykationischen Kondensationsprodukten, die
 erhältlich sind durch Kondensation von
 - (a) Piperazin, 1-Alkylpiperazinen mit 1 bis 25 C-Atomen in der Alkylgruppe, 1,4-Dialkylpiperazinen mit 1 bis 25 C-Atomen in der Alkylgruppe, 1,4-Bis-(3-aminopropyl)-piperazin, 1-(2-Aminoethyl)piperazin, 1-(2-Hydroxyalkyl)piperazinen mit 2 bis 25 C-Atomen in der Alkylgruppe, Imidazol, C₁- bis C₂₅-C-Alkylimidazolen oder Gemischen der genannten Verbindungen mit
- 15 (b) Alkylendihalogeniden, Epihalogenhydrinen und/oder Bis-epoxiden

im Molverhältnis 1:0,8 bis 1:1,1 und gegebenenfalls Quaternierung der Kondensationsprodukte mit C_4 - bis C_{25} -Alkylierungsmitteln

oder durch Erhitzen von Triethanolamin oder Triisopropanolamin in Gegenwart saurer Katalysatoren und Quaternierung der Kondensationsprodukte mit C₄- bis C₂₅-Alkylierungsmitteln als farbübertragungsinhibierenden und farbablösungsvermindernden Zusatz zu Waschmitteln und Wäschenachbehandlungsmitteln.

- Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Kondensationsprodukte einsetzt, die erhältlich sind durch
 Kondensation von
 - (a) Piperazin, 1-(2-Hydroxyethyl)piperazin, 1-(2-Amino-ethyl)piperazin, Imidazol, C_1 bis C_3 -C-Alkylimidazolen oder Mischungen der genannten Verbindungen mit
 - (b) 1,2-Dichlorethan, 1,2-Dichlorpropan, 1,3-Dichlorpropan, 1,4-Dichlorbutan, Epichlorhydrin, Bis-epoxibutan oder Mischungen der genannten Verbindungen
- 40 und gegebenenfalls
 - (c) Quaternierung der Kondensationsprodukte mit C_6 bis C_{22} -Alkylhalogeniden oder C_8 bis C_{22} -Epoxiden

PCT/EP97/05606

WO 98/17762

17

oder durch Erhitzen von Triethanolamin oder Triisopropanol· amin mit sauren Katalysatoren und Quaternierung der Kondensationsprodukte mit C6-C22.Alkylhalogeniden oder C8-C22-Epoxiden.

- Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, 5 3. daß man für die Quaternierung der Kondensationsprodukte als Verbindungen der Gruppe (c) Benzylchlorid und/oder Styroloxid einsetzt.
- Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, 10 4. daß die Kondensationsprodukte eine Molmasse von 500 bis 100 000 haben.
- Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, 5. daß die Kondensationsprodukte eine Molmasse von 1 000 bis 15 50 000 haben.
- Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Quaternierungsgrad der Aminogruppen der Kondensationsprodukte mindestens 25% beträgt. 20
 - Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekenn-7. zeichnet, daß der Quaternierungsgrad der Aminogruppen der Kondensationsprodukte mindestens 50% beträgt.

25 Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekenn-8. zeichnet, daß der Quaternierungsgrad der Aminogruppen der Kondensationsprodukte 70 bis 100% beträgt.

- Waschmittel, dadurch gekennzeichnet, daß sie 30 9.
 - 1 bis 50 Gew.-% mindestens eines nichtionischen Ten-(i)
 - 0 bis 4,0 Gew.-% eines anionischen Tensids und (ii)
- 0,05 bis 2,5 Gew.-% mindestens eines polykationischen 35 (iii) Kondensationsprodukts

enthält, das erhältlich ist durch Kondensation von

(a) Piperazin, 1-Alkylpiperazinen mit 1 bis 25 C-Atomen 40 in der Alkylgruppe, 1,4-Dialkylpiperazinen mit 1 bis 25 C-Atomen in der Alkylgruppe, 1,4-Bis-(3-aminopropyl)-piperazin, 1-(2-Aminoethyl)piperazin, 1-(2-Hydroxyalkyl)piperazinen mit 2 bis 25 C-Atomen in der Alkylgruppe, Imidazol, C1- bis C25-Alkylimidazolen 45 oder Gemischen der genannten Verbindungen mit

18

- (b) Alkylendihalogeniden, Epihalogenhydrinen und/oder Bisepoxiden
- im Molverhältnis 1: 0,8 bis 1: 1,1 und gegebenenfalls

 Quaternierung der Kondensationsprodukte mit C₄- bis C₂₅-Alkylierungsmitteln oder durch Erhitzen von Triethanolamin oder
 Triisopropanolamin in Gegenwart saurer Katalysatoren und
 Quaternierung der Kondensationsprodukte mit C₄- bis C₂₅-Alkylierungsmitteln

10. Wäschenachbehandlungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß es

- (i) 1 bis 50 Gew.-% eines Weichspülers für Wäsche,
- (ii) 1 bis 50 Gew.-% eines nichtionischen Tensids und
- 15 (iii) 0,1 bis 2,5 Gew.-% eines polykationischen Kondensationsprodukts enthält, das erhältlich ist durch Kondensation von
- (a) Piperazin, 1-Alkylpiperazinen mit 1 bis 25 C-Atomen
 in der Alkylgruppe, 1,4-Dialkylpiperazinen mit 1 bis
 25 C-Atomen in der Alkylgruppe, 1,4-Bis-(3-aminopropyl)-piperazin, 1-(2-Aminoethyl)piperazin,
 1-(2-Hydroxyalkyl)piperazinen mit 2 bis 25 C-Atomen in
 der Alkylgruppe, Imidazol, C₁- bis C₂₅-C-Alkylimidazolen
 oder Gemischen der genannten Verbindungen mit
 - (b) Alkylendihalogeniden, Epihalogenhydrinen und/oder Bisepoxiden
- im Molverhältnis 1: 0,8 bis 1: 1,1 und gegebenenfalls Quaternierung der Kondensationsprodukte mit C₄- bis C₂₅ -Alkylierungsmitteln oder durch Erhitzen von Triethanolamin oder Triisopropanolamin in Gegenwart saurer Katalysatoren und Quaternierung der Kondensationsprodukte mit C₄- bis C₂₅-Alkylierungsmitteln.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte Jonal Application No PCT/EP 97/05606

A. CLASS	IFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC 6	ification of subject matter C11D3/00 C11D3/37		
.	to be a second Board Observed and the second back and be also as the second of the sec	W	
	to International Patent Classification (IPC) or to both national class	incation and IPC	
	SEARCHED ocumentation searched (classification system tollowed by classific	cation symbols)	
IPC 6	C11D		
Documenta	tion searched other than minimum documentation to the extent th	of euch documente are included in the fields sea	mhad
Doodineille	and search of the rest than the state of the	at outer troubles are around in the raids see	iiciec
Electronic d	data base consulted during the international search (name of data	has and whos practical pages tame read	
Electionic	and base constitled during the international search (name or date	base and, where practical, search terms used)	
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the	relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 35 45 990 A (HENKEL) 25 June	9 1987	
	see claims 1-13		
Furt	her documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are listed in	n annex.
° Special ca	ategories of cited documents:	"T" later document published after the inten	national filips date
"A" docum	ent defining the general state of the art which is not	or priority date and not in conflict with i	the application but
consid	dered to be of particular relevance	cited to understand the principle or the invention	
filing o		"X" document of particular relevance: the cl cannot be considered novel or cannot	be considered to
	ent which may throw doubts on priority claim(s) or is cited to establish the publication date of another	involve an inventive step when the doc "Y" document of particular relevance; the ci	
citatio	n or other special reason (as specified) ent referring to an oral disclosure, use, exhibition or	cannot be considered to involve an inv document is combined with one or mo	entive step when the
other	means	ments, such combination being obviou in the art.	
	ent published prior to the international filing date but han the priority date claimed	"&" document member of the same patent f	amily
	actual completion of theinternational search	Date of mailing of the international sear	····
	•		
2	4 March 1998	09/04/1998	
Name and	mailing address of the ISA	Authorized officer	
	European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2		
	NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni,	Fouquier, J-P	
	Fax: (+31-70) 340-3016	I rougurer, or	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT Information on patent family members

Inte Jonal Application No PCT/EP 97/05606

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 3545990 A	25-06-87	CA 1272933 A	21-08-90
		WO 8703900 A EP 0230606 A	02-07-87 05-08-87
		EP 0250510 A	07-01-88
		JP 63501963 T US 4761249 A	04-08-88 02-08-88
			·

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte. Jonales Aktenzeichen
PCT/EP 97/05606

A KLASS	ifizierung des anmeldungsgegenstandes C11D3/00 C11D3/37	
Nach der In	nternationalen Patentiklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klas	sifikation und derIPK
B. RECHE	RCHIERTE GEBIETE	
Recherchie IPK 6	rier Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbol C11D	te)
Recherchie	rte aber nicht zum Mindestprüfstoffgehörende Veröffentlichungen, so	weit diese unter die recherchierten Gebiete fallen
Während de	er internationalen Recharche konsultierte elektronische Datenbank (N	ame der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
C. ALS WE	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angab	e der in Betracht kommenden Teile Betr. Anspruch Nr.
A	DE 35 45 990 A (HENKEL) 25.Juni 1 siehe Ansprüche 1-13	987
=		
	lere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu ehmen	X Slehe Anhang Patentfamilie
"A" Veröffe aber n	e Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : nttichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen	T" Spätere Veröffentlichung, die nach derninternationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kolitidiet, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden
Anmel	idedatum veröffentlicht worden ist ntlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch-zweifelhaft er-	Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung
"O" Veröfle	or the tipe to the time to the tipe to the time to the	** Veronemuterung von besonderer bedeutung; de bearspruchte Emmung kann nicht als auf erthoderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahellegend ist
"P" Veröffe	ntilchung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach eanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	*å" Veröffentlichung, die Mitglied derseiben Patentfamilie ist
Datum des	Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
2	4.März 1998	09/04/1998
Name und f	Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk	Bevollmächtigter Bediensteter
	Nt 2200 TV Fijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31-70) 340-3016	Fouquier, J-P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

ints Jonales Aktenzeichen
PCT/EP 97/05606

1272933 A 21-08-90 8703900 A 02-07-87 0230606 A 05-08-87 0250510 A 07-01-88 63501963 T 04-08-88 4761249 A 02-08-88	
6	0250510 A 07-01-88 3501963 T 04-08-88